

009095162

WPI Acc No: 1992-222588/ 199227

Water and oil repellent for surface of e.g. fibre - comprises polyhydric amine cpd. contg. perfluoropolyether chain and polyhydric isocyanate cpd. in specified ratio

Patent Assignee: ASAHI CHEM IND CO LTD (ASAH )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 4146917 | A    | 19920520 | JP 90270579 | A    | 19901011 | 199227 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 90270579 A 19901011

Patent Details:

| Patent No  | Kind | Lan | Pg | Main IPC    | Filing Notes |
|------------|------|-----|----|-------------|--------------|
| JP 4146917 | A    |     | 10 | C08G-018/50 |              |

Abstract (Basic): JP 4146917 A

Water and oil repellents comprise (1) polyhydric amine cpds. of formula  $Rfo-(X-NH_2)_n$  and (2) polyhydric isocyanate cpds. and/or reaction prods. of (1) and (2). Rfo = perfluoropolyether chain having a number average mol. wt. (Mn) of 500-30,000; X = below 30 C dihydric connecting gps.; the atom bonding to  $NH_2$  of  $-X-NH_2$  is C;  $n = 2$  or  $3$ ; the substances of formula (1) may be composed of  $-X-NH_2$ .

Pref. the ratio of  $-NH_2$  of (1)/ $-NCO$  of (2) is 0.1-10 (0.2-5). Method 2 is effective on improvement of the durability of the water and oil repellent. (a) contain 6-60 (8-40) C and (b) contain 2-40 (4-30) C. The ratio of  $-NH_2$ /epoxy gp. in the pretreatment is 0.1-10 (0.2-5).

USE/ADVANTAGE - The water and oil repellents are applied to fibre, leather and paper prods. The water and oil-repelling treatment using the water and oil repellents comprises reacting (1) with (2) on the surface of the articles to be treated (Method 1), or treating the surface of the articles to be treated with (a) polyhydric epoxy cpds. and (b) polyhydric amine cpds. or/and their reaction prods. and then reacting (1) and (2) on the surface of the articles (Method (2)). The water and oil repellents do not require heat treatment at high temp. and do not damage the surface of base materials and have good durability.

Cotton broadcloth was soaked in mixed soln. of F-113 and dichloroethane contg. 0.5 wt.% of  $Rf'o(CH_2NH_2)_2$  (Mn = 5000) and 0.05 wt.% of diphenylmethane-4,4'-diisocyanate for 1 min. and dried at 100 deg. C for 10 mins. The treated cloth had water repellency which was no wetter when water drops were fallen to the cloth and removed in 5 min

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-146917

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 G 18/50

C 09 K 3/18

D 06 M 15/576

D 21 H 19/24  
21/14

識別記号

NEB

NED

1 0 3

庁内整理番号

7602-4 J

7602-4 J

8318-4 H

9048-3 B

④公開 平成4年(1992)5月20日

9158-3 B D 21 H 1/34  
9048-3 B D 06 M 15/568

L

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

⑭発明の名称 撥水撥油処理剤

⑰特 願 平2-270579

⑱出 願 平2(1990)10月11日

⑲発 明 者 池 田 正 紀 静岡県富士市鰺島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑲発 明 者 友 国 敬 三 静岡県富士市鰺島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑲発 明 者 福 井 弘 行 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成工業株式会社内

⑳出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑代 理 人 弁理士 清水 猛 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

撥水撥油処理剤

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記的一般式(1):



(式中、Rfoは数平均分子量500~3000のパーフルオロポリエーテル鎖を示す。

また、Xは炭素数30以内の2価の連結基であり、 $-X-NH_2$ において $NH_2$ に結合する原子は炭素原子である。nは2または、3を表す。

なお、一般式(1)で表される物質は、複数の種類の $-X-NH_2$ より構成されていてもよい。

)  
で表される多価アミン化合物と多価イソシアネート化合物、あるいは／およびそれらの反応生成物よりなる撥水撥油処理剤。

(2) 上記一般式(1)で表される多価アミン化合物と多価イソシアネート化合物を被処理基材

表面上で反応させることを特徴とする、請求項

(1)記載の撥水撥油処理剤による撥水撥油処理方法。

(3) 多価エポキシ化合物と多価アミン化合物、あるいは／およびそれらの反応生成物により被処理基材表面を処理した後に、請求項(1)記載の撥水撥油処理剤による処理を施すことを特徴とする、撥水撥油処理方法。

## 3. 発明の詳細な説明

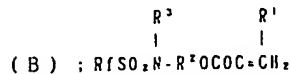
(産業上の利用分野)

本発明は、パーフルオロポリエーテル鎖を含む多価アミン化合物と多価イソシアネート化合物、あるいは／およびそれらの反応生成物よりなる撥水撥油処理剤に関するものである。

より詳細には、本発明の撥水撥油処理剤は、繊維、皮革、紙製品等に適用され、撥水撥油性能を発現するために高温での熱処理が不要で、素材の風合いを損なわず、かつ耐久性に優れた新規の撥水撥油処理剤である。

(従来技術および解決しようとする課題)

下記 (A) 単量体、及び/または下記 (B) 単量体を構成単位として含む含フッ素ポリマーは、優れた撥水撥油性能を示すことが知られている。



(式中、 $R^1$  は炭素数 5 ～ 16 のパーフルオロアルキル基、 $R^2$  は水素原子またはメチル基、 $R^3$  は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、 $R^4$  は水素原子または炭素数 1 ～ 18 のアルキル基を示す。

)

しかし、これらのポリマーは撥水撥油性能を充分に発現させるには、パーフルオロアルキル基の表面配列が必要となるために、高温での熱処理が必須である。この高温での熱処理は、繊維織物業材の風合いを著しく損ねる結果となっている。

また、上記のような含フッ素ポリマーにより得

り、 $-X-NH_2$  において  $NH_2$  に結合する原子は炭素原子である。 $n$  は 2 または、3 を表す。

なお、一般式 (I) で表される物質は、複数の種類の  $-X-NH_2$  より構成されていてもよい。

)

で表される多価アミン化合物と多価イソシアネート化合物、あるいは/およびそれらの反応生成物よりなる撥水撥油処理剤がすぐれた撥水撥油性能を示し、また、撥水撥油性能を発現するために高温での熱処理が不要で、繊維織物業材の風合いを損なわず、

さらに、多価エポキシ化合物と多価アミン化合物、あるいは/およびそれらの反応生成物による被処理基材表面の前処理を併用することにより、耐久性が極めて優れた撥水撥油処理方法となり得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明に使用される一般式 (I) で表される物質中の  $R^1$  は 2 価又は 3 価のパーフルオロポリ

られた撥水撥油性能は洗濯およびドライクリーニングにより、見かけ上著しい低下を伴い、再びこの性質を発現させるためには、アイロンがけや熱ブレスのような熱処理が不可欠であった。撥水撥油処理された繊維織物を実際に用いる消費者にとっては、ドライクリーニングそのものは業者に委託しうるが、洗濯後のアイロンがけはその都度面倒なものである上に、複雑な形状のものとすると、アイロンがけも決して容易ではなく、さらにオムツカバーのように通常、アイロンがけするものではないものもあり、高温での熱処理の不要な撥水撥油剤が望まれていた。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、こうした実情に鑑みて鋭意検討した結果、下記の一般式：



(式中、 $R^1 O$  は数平均分子量 500 ～ 30,000 のパーフルオロポリエーテル鎖を示す。

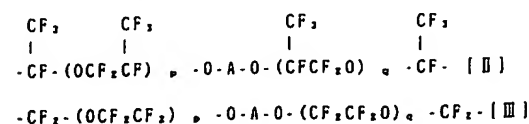
また、 $X$  は炭素数 30 以内の 2 価の連結基であ

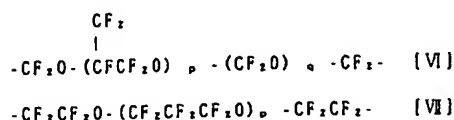
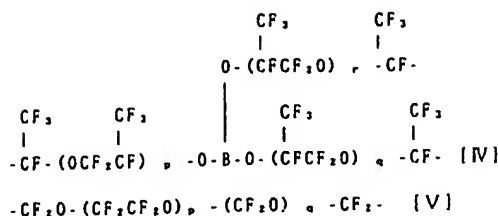
エーテル鎖を示し、

$R^1 O$  は通常は、主に  $-(CF(CF_3)CF_2O)-$ 、 $-(CF_2CF_2O)-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2O)-$ 、 $-(CF_2O)-$  等の繰り返し単位、あるいは、それらの組合せにより構成される。

$R^1 O$  鎖の分子量としては、通常は、数平均分子量として 500 ～ 30,000、好ましくは 6000 ～ 30,000、特に好ましくは 8000 ～ 10,000 の範囲のものが採用される。 $R^1 O$  鎖の数平均分子量が 30,000 より大のものは合成が困難であるし、500 より小のものは十分の撥水撥油性能が出ない。

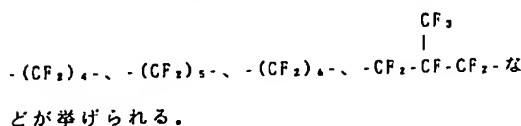
$R^1 O$  鎖の具体例としては、例えば、一般式 (II) ～ (VII) で表されるものが挙げられる。



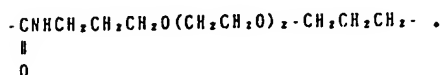


(式中  $p, q$  は 0 または 1 以上の整数であり、 $p+q$  の値は 4 から 500 の間、好ましくは 4 から 300 の間である。

また、A はパーフルオロアルキレン基又はパーフルオロエーテル構造の二価基あるいはそれらの置換体であり、具体例としては、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、



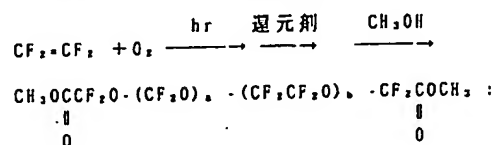
B は三価のパーフルオロカーボン残基又はパーフルオロエーテル残基あるいはそれらの置換体であり、その具体例としては、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFCF}_2\text{CF}_2-$  など



本発明に使用される一般式 (I) の物質は、分子末端に酸フルオライド基 (あるいは、それと等価の反応性を有する  $-\text{CF}_2\text{O}^\ominus$  基 ( $-\text{COF} + \text{F}^\ominus$  と平衡状態にある))、酸クロライド基、カルボキシル基、あるいは低級アルキルエステル基を有するパーフルオロエーテル化合物 (以後、これらの物質を単に「一般式 (I) で表される物質の前駆体」と略記する。) から、公知の方法を用いて容易に合成される。

以下、一般式 (I) で表される物質の前駆体の合成例について具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

○特公昭 50-7054 号公報:



[VII-1]

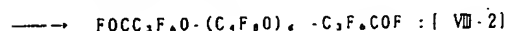
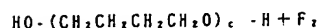
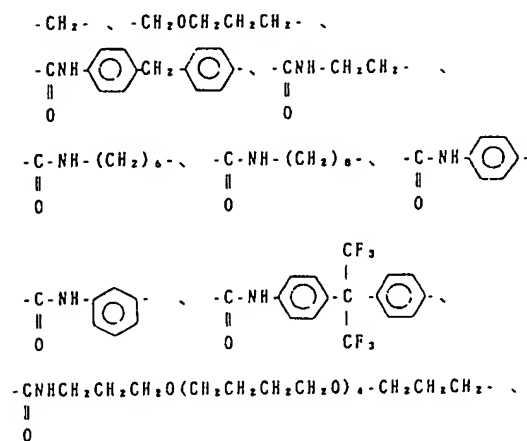
○米国特許第 4, 113, 435 号明細書:

が挙げられる。)

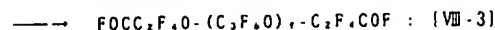
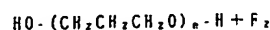
また、一般式 (I) 中の X は炭素数が 30 以内、好ましくは 20 以内、特に好ましくは 15 以内の 2 価の連結基を示し、

一般式 (I) 中の  $-\text{X}-\text{NH}_2$  において  $\text{NH}_2$  に結合する原子は炭素原子であり、特に、飽和炭素原子又は芳香族環中の炭素原子が好ましい。

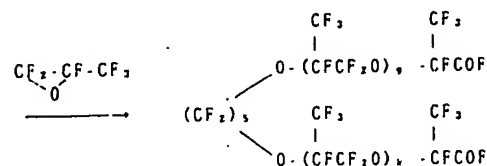
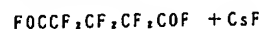
一般式 (I) 中の  $-\text{X}-\text{NH}_2$  中の X の例としては、例えば、以下の構造のものが挙げられる。



○Journal of Organic Chemistry Volume 40, p. 3271 (1975):

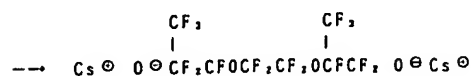
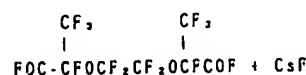


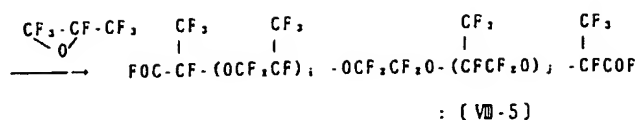
○米国特許第 3, 250, 807 号明細書:



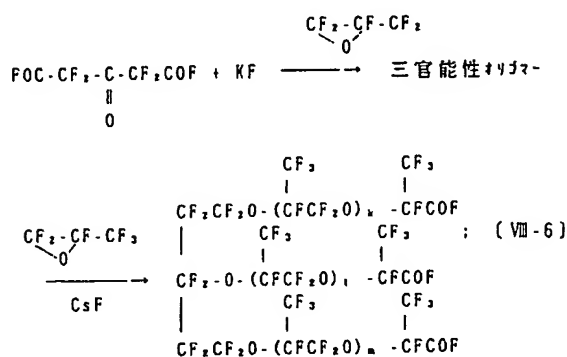
: [VII-4]

○特公昭 53-5360 号公報:



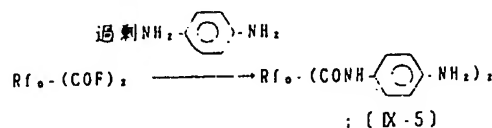


○ 特開昭 63-265920 号公報 ;



(一般式 (VII-1) ~ (VII-6) において、a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m は零または正の整数を示す。)

以上に例示された方法等により合成される一般式 (I) で表される物質の前駆体中の末端基は、公知の方法により容易にアミノ基含有基 (一般式 (I) 中の  $-X-NH_2$  基) に変換される。

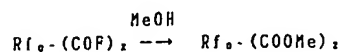
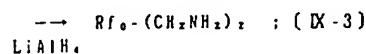
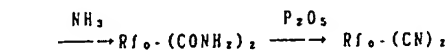
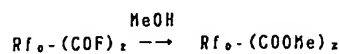
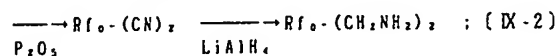
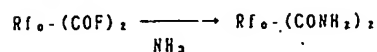
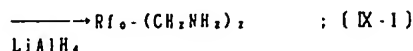
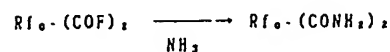


本発明に使用される多価イソシアネート中のイソシアネート基の数は特に制限はないが、通常は、合成あるいは入手の容易さから、2 ~ 10 個、好ましくは 2 ~ 6 個、特に好ましくは 2 ~ 3 個のものが使用される。

なお、当該多価イソシアネート中のイソシアネート基 1 個あたりの炭素数としては、合成あるいは入手の容易さから通常は 30 以内、好ましくは 20 以内、特に好ましくは 10 以内のものが使用される。

本発明に使用される多価イソシアネートの具体例としては、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ポリメチレン、ポリフェニル、ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネートなどの芳香族多価イソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなど

その変換反応例を以下に示すが、これに限定されるものではない。

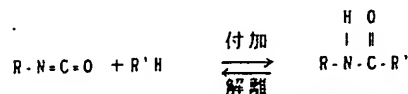


: (IX-4)

(式中、n は 2 以上 14 以下の整数を示す。)

の脂肪族多価イソシアネート；イソホロンジイソシアネートなどの脂環式多価イソシアネート；および、これら多価イソシアネートの二量体、三量体が挙げられる。

また、本発明で使用される多価イソシアネート化合物としては、イソシアネート基が活性水素化合物を付加することにより室温付近での反応性が抑制されたブロックイソシアネート化合物も使用できる。このブロックイソシアネート化合物は、高温では下式のように活性水素化合物を解離して、イソシアネート化合物として反応性を示す。



ブロックイソシアネート化合物を形成するための活性水素化合物としては、メチルエチルケトンシム、シクロヘキサンオキシムなどのオキシム類；2-ヒドロキシビリジン、シクロヘキサノール、トリフルオロエタノールなどのアルコール類；重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウムなどの重亜硫酸塩類など様々な活性水素化合物を用い

ることができる。

本発明の撥水撥油処理剤は、一般式(1)で表される多価アミノ化合物と多価イソシアネート化合物、あるいは／およびそれらの反応生成物より構成される。

即ち、本発明の撥水撥油処理剤は、(a) 一般式(1)で表される多価アミン化合物と多価イソシアネート化合物よりなるものであってもよいし、(b) 一般式(1)で表される多価アミン化合物と多価イソシアネート化合物を混合してその一部を反応させたものであってもよいし、又、さらに、(c) 一般式(1)で表される多価アミン化合物と多価イソシアネート化合物の反応生成物であつてもよい。

本発明の撥水撥油処理剤で被処理基材表面を処理する方法としては、各種方法が適用可能であるが、その例としては、例えば、以下に示すような方法が挙げられる。

① 一般式(1)で示される多価アミン化合物を担持した被処理基材を、多価イソシアネート化

処理する方法。

さらに、上記①～④のような浸漬による担持方法以外にも、スプレー等による担持方法も同様に有効な方法である。

なお、①～④のような処理方法の中でも、特に①～③のような基材表面で一般式(1)で表される多価アミン化合物と多価イソシアネート化合物の反応を行わせる方法が、優れた耐久性を示し、かつ、処理操作も容易であるので特に好ましい。

一般式(1)で表される多価アミン化合物と多価イソシアネート化合物の反応により尿素結合が形成される。

一般式(1)で表される多価アミン化合物と多価イソシアネート化合物の反応は室温でも可能であるが、加熱により短時間で完結させることもできる。従つて、反応を完結するための処理温度は通常は0℃から250℃、好ましくは5℃から180℃、さらに好ましくは10℃から140℃が採用される。

本発明の撥水撥油処理剤における一般式(1)

化合物を含有する溶液またはエマルジョンに浸漬し、被処理基材上に両者を担持した後に、乾燥あるいは必要に応じてさらに加熱して両者を反応させる方法。

② 多価イソシアネート化合物を担持した被処理基材を、一般式(1)で表される多価アミン化合物を含有する溶液またはエマルジョンに浸漬し、被処理基材上に両者を担持した後に、乾燥あるいは必要に応じてさらに加熱して両者を反応させる方法。

③ 一般式(1)で表される多価アミン化合物と多価イソシアネート化合物を混合した後、その一部を反応させたものを含有する溶液またはエマルジョンに被処理基材を浸漬し、さらに、被処理基材を乾燥あるいは必要に応じてさらに加熱して、反応を完結させる方法。

④ 一般式(1)で表される多価アミン化合物と多価イソシアネート化合物の反応生成物を含有する溶液またはエマルジョンに、被処理基材を浸漬した後、乾燥あるいは必要に応じてさらに加熱

で表される多価アミン化合物中のアミノ基と、多価イソシアネート化合物中のイソシアネート基の数の比としては、広範な範囲が使用可能であるが、通常は $-NH_2 / -NCO$ の数の比として0.1～10、好ましくは0.2～5、特に好ましくは0.3～2の範囲が使用される。

本発明の撥水撥油処理剤の耐久性を向上させる方法としては、多価エポキシ化合物と多価アミン化合物、あるいは／およびそれらの反応生成物により被処理基材表面を処理するという前処理方法を採用するのが有効である。

本発明に使用される多価エポキシ化合物としては、ペンタエリスリトール、ポリグリシジルエーテル、グリセロール、ポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール、ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール、ジグリシジルエーテル、ビスフェノールA、ジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロビスフェノールA、ジグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、クレゾールノボラック、ポリグリシジルエーテルなど

の各種の多価エポキシ化合物が使用可能である。

本発明に使用される多価エポキシ化合物中の炭素原子数としては、通常は、6～60、好ましくは8～40、特に好ましくは10～30の範囲のものが使用される。

また、本発明に使用される多価アミン化合物としては、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、イソホロレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ビス(3-アミノプロピル)エーテル、ジプロピレントリアミン、アミノプロピルピペラジンなどの各種の多価アミン化合物が使用可能である。

本発明に使用される多価アミン化合物中の炭素原子数としては、通常は、2～40、好ましくは4～30、特に好ましくは6～20の範囲のものが使用される。

本発明の撥水撥油処理剤の前処理方法としては、様々な方法が使用可能である。

例えば、多価エポキシ化合物を担持した被処理

0℃が望ましい。また、上記反応を加速するために、三級アミンやカルボン酸無水物等の反応促進剤を添加してもよい。

本発明の撥水撥油処理剤の前処理方法における多価エポキシ化合物中のエポキシ基と多価アミン化合物中のアミノ基の数の比としては、広範な範囲が使用可能であるが、通常は-NH<sub>2</sub>/エポキシ基の数の比として0.1～1.0、好ましくは0.2～5、特に好ましくは0.3～2の範囲が使用される。

本発明の撥水撥油処理方法が適用できる処理用基材としては、繊維織物素材をはじめとして、多種のものに使用され、例えば紙、木材、皮革、毛皮、プラスチックなどが挙げられるが、ここでいう繊維織物素材として代表的な物には、木綿、麻、羊毛もしくは絹などの天然繊維；ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリルもしくはポリ塩化ビニル等の合成繊維；またはレーヨンもしくはアセテートのような半合成繊維がある。これらを混合

基材を、多価アミン化合物を含有する溶液またはエマルジョンに浸漬した後に、乾燥、さらには必要に応じて加熱して反応させる方法；多価アミン化合物を担持した被処理基材を、多価エポキシ化合物を含有する溶液またはエマルジョンに浸漬した後に、乾燥、さらには必要に応じて加熱して反応させる方法；多価エポキシ化合物および多価アミン化合物をともに含む溶液またはエマルジョンに被処理基材を浸漬した後に、乾燥、さらには必要に応じて加熱して反応させる方法；多価アミン化合物と多価アミン化合物の反応生成物を含む溶液またはエマルジョンに被処理基材を浸漬した後に、乾燥、さらには必要に応じて加熱処理する方法等が挙げられる。

また、さらに、上記のような浸漬による担持方法以外にも、スプレー等による担持方法も同様に有効である。

多価エポキシ化合物と多価アミン化合物の反応温度は、50℃から250℃、好ましくは60℃から180℃、さらに好ましくは70℃から16

した繊維織物素材にも使用することができるし、またはカーペットのごとき製品、原糸、原綿等にも使用できる。

本発明の撥水撥油処理方法は、他の重合体ブレンドを混合しても良く、他の撥水剤あるいは防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、柔軟剤など適宜添加剤を添加して併用することも可能である。

#### (実施例)

以下に、実施例を挙げてさらに具体的に本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例において示される撥水性および撥油性の各データは次のような測定法と評価規準を基礎とした。

① 撥水性；水滴を被試験布に滴下後、5分後に水滴を除去した後の被試験布の表面状態を観察して、第1表に示される如き「撥水性No」で表した。

② 撥油性；第2表に示される如き表面張力の

異なる種々の溶媒を被試験布に滴下し、その液滴を3分間保持した最大の「撥油性No」でその撥油性とした。

第1表

| 撥水性No | 状 態             |
|-------|-----------------|
| 100   | 表面に付着湿潤のないもの    |
| 90    | 表面に僅かに付着湿潤を示すもの |
| 80    | 表面に部分的な湿潤を示すもの  |
| 70    | 表面に湿潤を示すもの      |
| 50    | 表面全体に湿潤を示すもの    |
| 0     | 表裏両面が完全に湿潤を示すもの |

第2表

| 撥油性No | 表面張力  | 標準試薬                          |
|-------|-------|-------------------------------|
| 0     |       | (No 1 に及ばないもの)                |
| 1     | 31.45 | メジャー                          |
| 2     | 29.6  | メジャー/n-ヘキサデカン<br>=65/35 (体積%) |
| 3     | 27.3  | n-ヘキサデカン                      |
| 4     | 26.35 | n-オクタデカン                      |
| 5     | 24.7  | n-ドデカン                        |
| 6     | 23.5  | n-テタン                         |
| 7     | 21.4  | n-オクタン                        |
| 8     | 19.75 | n-ヘプタン                        |

## (参考反応例)

以下に本発明に使用される一般式(1)で表される各種のパーフルオロポリエーテル系多価アミンの合成例を例示するが、一般式(1)で表される多価アミン化合物の合成方法はこれに限定されるものではない。

## 参考反応例1

特公昭53-5360号公報記載のヘキサフルオロプロピレンオキサライドの重合法、特開昭57-175185号公報記載のヘキサフルオロプロピレンオキサライドの精製法、および米国特許第3,317,484号明細書記載のポリマー末端基変換法を若干変更して採用し、

$$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ \text{CsOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCs} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ \text{CsOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCs} \end{array}$$
を重合開始剤としてヘキサフルオロプロピレンオキサライドを重合し、 $\text{Rf}'\text{o}(\text{COOCH}_3)_2$ を経由して、数平均分子量が約5000の $\text{Rf}'\text{o}(\text{CN})_2$ を合成した。

$\text{Rf}'\text{o}(\text{CN})_2$ を1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン(以後、F-113と略記する)とジエチルエーテルの3対1(体積比)の混合溶媒中で、リチウムアルミニウムハイドライドで水素付加することにより、数平均分子量が約5,000の $\text{Rf}'\text{o}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ を合成した。

(ただし、ここ以後で $\text{Rf}'\text{o}$ は;



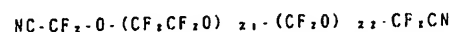
( $z_1$ 、 $z_2$ は正の整数を表す。)で表されるパーフルオロポリエーテル部を示す。)

## 参考反応例2

参考反応例1と全く同様にして、数平均分子量1500の $\text{Rf}'\text{o}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ を合成した。

## 参考反応例3

カナダ国特許第960,222号明細書に記載の方法に従って、



( $z_1/z_2$ =約1.5、数平均分子量約1,500)で示されるジニトリルを合成し、参考反応例1にならって、リチウムアルミニウムハイドライドで水素付加することによって、

$$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{-CF}_2\text{-O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{x_1}\text{-(CF}_2\text{O)}_{x_2}\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$$
( $z_1/z_2$ =約1.5、数平均分子量約1,500)で示されるジアミン(以下 $\text{Rf}'\text{o}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ と略記する)を合成した。

## 参考反応例4

参考反応例1の前半と同様にして、 $\text{Rf}'\text{o}(\text{COOMe})_2$ を合成した。この $\text{Rf}'\text{o}(\text{COOMe})_2$ のF-113



溶液中に 10 倍モルのエチレンジアミンを添加し、F-113 逆流条件下で 3 時間反応した。反応後、溶媒および過剰のエチレンジアミン等をエバポレーターで除去した後、再び、F-113 を加えて溶液とし、水洗を 2 回した。下層を分取し、乾燥後にエバポレーターで溶媒を除去することにより、数平均分子量が約 5,000 の  $Rf'o(CH_2NH_2)_2$  を合成した。

#### 実施例 1

参考反応例 1 で合成した数平均分子量約 5,000 の  $Rf'o(CH_2NH_2)_2$  を 0.5 重量% およびジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート 0.05 重量% を含有する F-113 とジクロロエタンの混合溶液 (重量比 10 対 1) に、木綿ブロードを 1 分間浸漬させた後、100℃ で 10 分間乾燥した。

このようにして処理された布は、処理前と素材の風合いはほとんど変化なく、撥水性は 100、撥油性は 4 であった。

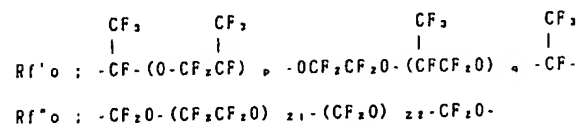
なお、この布は F-113 で洗浄した後も、撥水性は 100 であった。

比較例 1 で示すように、 $Rf'o(CH_2NH_2)_2$  のみによる処理では良好な撥水性は発現せず、又、F-113 による洗浄で完全に撥水性がなくなる。従って、上記の結果は、 $Rf'o(CH_2NH_2)_2$  とジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートの反応生成物が木綿ブロード上に保持されており、そのような反応生成物の形成により初めて良好な撥水性と良好な耐溶剤性が発現したことを示している。

#### 実施例 2 ~ 14

実施例 1 と同様にして、パーフルポリエーテル系多価アミンの種類、多価イソシアネート化合物の種類、被処理基材の種類を変更した場合の撥水性の評価結果を第 3 表に示す。

なお、第 3 表における各成分の略字は以下のものを表す。



- 1 : ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート
- 2 : トリレンジイソシアネート
- 3 : トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート
- 4 : イソホロンジイソシアネート
- 5 : ポリエステル製人工皮革 (旭化成工業製)

第 3 表

| 実施例   | 撥水剤処理用処理液          |           |        | 被処理用<br>基材 | 撥水性 | 処理後の<br>風合い |
|-------|--------------------|-----------|--------|------------|-----|-------------|
|       | $Rf'o(CH_2NH_2)_2$ | 多価イソシアネート | 数平均分子量 |            |     |             |
| 2     | "                  | MDI       | 5000   | ポリエステル     | 100 | ○           |
| 3     | "                  | "         | "      | 麻          | 100 | ○           |
| 4     | "                  | "         | "      | 絹          | 100 | ○           |
| 5     | "                  | "         | "      | ウール        | 100 | ○           |
| 6     | "                  | "         | "      | 毛皮 (鹿皮)    | 100 | ○           |
| 7     | "                  | "         | "      | 毛皮 (羊皮)    | 100 | ○           |
| 8     | $Rf'o(CH_2NH_2)_2$ | MDI       | 1500   | ポリエステル     | 100 | ○           |
| 9     | "                  | "         | "      | 木綿         | 100 | ○           |
| 10    | "                  | TDI       | "      | ポリエステル     | 100 | ○           |
| 11    | "                  | TDI       | "      | "          | 90  | ○           |
| 12    | "                  | IPDI      | "      | "          | 90  | △           |
| 13    | $Rf'o(CH_2NH_2)_2$ | TDI       | 1500   | "          | 100 | ○           |
| 14    | $Rf'o(CH_2NH_2)_2$ | "         | 5000   | "          | 100 | △           |
| 比較例 4 | 市販フッ素系撥水剤処理        | "         | "      | 絹          | 100 | ×           |
| 5     | "                  | "         | "      | 毛皮 (鹿皮)    | 50  | ×           |
| 6     | "                  | "         | "      | ポリエステル     | 100 | ×           |

(注) 処理後の風合い: ○処理前とほとんど変化なし  
△処理前と比較して僅かに固くなった  
×処理前より素材が固くなった

## 比較例 1

参考反応例 1 で合成した数平均分子量約 5,000 の  $\text{Rf}'\text{o}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$  を 0.5 重量% 含有する F-113 溶液に、ポリエステル布を 1 分間浸漬した後、室温で 10 分間風乾させ、しかるのち 100℃ で 10 分間キュアリングせしめた。

このように処理された布の撥水性は 70 であり、この布を F-113 で洗浄した後の撥水性は 0 であった。

又、木綿ブロード布についても同様の結果が得られた。

## 比較例 2

数平均分子量約 5,000 の  $\text{Rf}'\text{o}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$  の代わりに、KRYTOX 143AD (デュボン社製品; 数平均分子量 8,250)

構造式:  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{CF}_3$   
を用いる以外は、比較例 1 と同じ処理を施した布の撥水性は 70 であり、この布を 1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンで洗浄

漬させた後に、110℃ で 3 分間乾燥後、170℃ で 1 分間熱処理した。

このようにして処理された布の撥水性および風合いについての評価結果を第 3 表に示す。

## 実施例 15

多価エポキシ化合物として、グリセロール、ポリグリシジルエーテル (ナガセ化成製、デナコール EX-313) を 0.5 重量%、および多価アミン化合物としてヘキサメチレンジアミン (HMDA) を 0.5 重量% 含有するジクロロエタン溶液に木綿ブロードを 1 分間浸漬させた後、100℃ で 3 分間乾燥した後、160℃ 10 分加熱処理した。

このようにして前処理した木綿ブロードを実施例 1 と同様にして撥水撥油剤処理した結果、撥水性は 100 であった。

このようにして処理された布を家庭用電気洗濯機を用い、洗剤 (商品名: ニュービーズ) 2g/ℓ、浴比 1:30、40℃ で 5 分間洗濯した後、室温で 2 分間すすぎ、脱水し、再び 2 分間すすぎ、

リクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンで洗浄した後の撥水性は 0 であった。

## 比較例 3

数平均分子量 5,000 の  $\text{Rf}'\text{o}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$  の代わりに、FOMBLIN YR (モンテフロス社製品; 数平均分子量 5,500~7,500)

構造式:  $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_n-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-\text{CF}_3$

を用いる以外は、比較例 1 と同じ処理を施した布の撥水性は 70 であり、この布を 1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンで洗浄した後の撥水性は 0 であった。

## 比較例 4~6

市販のフッ素系撥水撥油剤として、旭硝子 K、K 製品のアサヒガード LS-317 (固形分含有 20 重量%) を 50g/ℓ、アミノプラスト樹脂として住友化学 K、K 製品のスミテックスレジン M-3 (固形分含有 80 重量%) 5g/ℓ とその触媒 Acx (住友化学 K、K 製) 3g/ℓ との混合水溶液に、第 3 表に示される各基材を 1 分間浸

脱水、次いで 70℃ で 20 分間乾燥するという操作を 10 回繰り返した後も撥水性 100 を維持していた。

また、上記方法で撥水撥油処理された布を 1,1-トリクロロエタンを溶剤としたドライクリーニングを 5 回繰り返した後も撥水性は、100 を維持していた。

## 実施例 16~23

第 4 表に示される前処理用の多価エポキシ化合物、多価アミン化合物、撥水撥油処理用のパーフルオロポリエーテル系多価アミン化合物、多価イソシアネート化合物、および被処理用基材を用いて、実施例 15 と同様に撥水撥油処理を行った。

それぞれの初期の撥水性と洗濯 5 回後の撥水性とを第 4 表に示す。

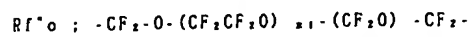
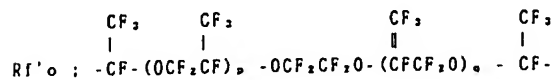
## 実施例 24

実施例 1 に使用した溶液と同様の溶液を長時間放置するか、又は加熱すると、尿素結合形成反応が進行することが赤外線吸収スペクトル分析法に

より確認された。この反応が進行すると、生成物は、この溶液系には溶けにくいため、当初は均一溶液だったのが次第に懸濁液状となってくる。

この懸濁液を用いて、実施例 1 と同様の方法で木綿ブロード布を処理しても撥水性は 100 であった。

なお、第 4 表で用いた各成分の略字は以下のとおりである。



\*1 ; グリセロール、ポリグリシジルエーテル

(ナガセ化成製)

\*2 ; エチレングリコール、ジグリシジルエーテル

(ナガセ化成製)

\*3 ; トリメチルロールプロパン、ポリグリシジルエーテル (ナガセ化成製)

第 4 表

| 実施例 | 前 処 理      |             | 撥水撥油処理 |          | 被処理用<br>基材 | 撥水性 |     |
|-----|------------|-------------|--------|----------|------------|-----|-----|
|     | 多価アルコール化合物 | 多価アミン化合物    | 有機溶剤   | 多価アミン化合物 |            | 初期  | 処理後 |
| 16  | EX313      | HMDA        | メタノール  | MDI      | ポリエステル     | 100 | 100 |
| 17  | EX810      | "           | "      | "        | "          | 100 | 90  |
| 18  | EX321      | "           | "      | "        | "          | 100 | 90  |
| 19  | EX313      | トリメチルプロパン   | "      | "        | 木綿         | 100 | 90  |
| 20  | "          | m-フェニレンジアミン | "      | "        | "          | 100 | 90  |
| 21  | "          | HMDA        | "      | TDI      | "          | 100 | 100 |
| 22  | "          | "           | "      | MDI      | "          | 100 | 100 |
| 23  | EX313      | HMDA        | "      | TDI      | ポリエステル     | 100 | 90  |

#### (発明の効果)

本発明の撥水撥油処理剤は、繊維、皮革、紙製品等に適用される撥水撥油処理に利用できる。とりわけ、撥水撥油性能を発現するために高温での熱処理が不要で、素材の風合いを損なわず、かつ耐久性に優れるという特徴を有する。

代 理 人

清水

(ほか 1 名)